



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 376 419 B1

⑩ DE 689 05 319 T 2

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 01 B 3/38

DE 689 05 319 T 2

- | | |
|--|--------------|
| ②1 Deutsches Aktenzeichen: | 689 05 319.3 |
| ⑧6 Europäisches Aktenzeichen: | 89 250 119.8 |
| ⑧6 Europäischer Anmeldetag: | 20. 12. 89 |
| ⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA: | 4. 7. 90 |
| ⑧7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: | 10. 3. 93 |
| ④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 7. 10. 93 |

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
20.12.88 JP 321495/88 02.02.89 JP 24422/89

⑦3 Patentinhaber:
Nippon Oil Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP; Petroleum
Energy Center, Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Jander, D., Dipl.-Ing.; Böning, M., Dr.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 14050 Berlin

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

⑦2 Erfinder:
Shioiri, Tomonori, Naka-gun, Kanagawa-ken, JP;
Satake, Shinichi, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP;
Sekido, Yasuo, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP;
Fujisou, Tokuo, Kanagawa-ken, JP; Obuchi, Akira,
Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP; Kato, Hideharu,
Yokohama-shi, Kanagawa-ken, JP

⑤4 Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 05 319 T 2

Amts-Zeichen: P 689 05 319.3-08

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus einer Kohlenwasserstoffmenge, bei der das Startmaterial von seinen Schwefelanteilen mittels eines Nickelsorbents befreit wird, wobei anschließend eine Umformung mittels eines Dampfumformungskatalysators erfolgt.

Wasserstoff findet ausgedehnte Anwendung als Ausgangsmaterial, als Raffineriematerial, als Brennstoff u.dgl. Es wird in unterschiedlichen Verfahren hergestellt, z.B. durch Elektrolyse von Wasser, durch Dampfumformung, Teiloxydation, Zersetzung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Alkohol. Wasserstoff, der durch Elektrolisierung von Wasser entsteht, ist sehr rein, aber auch sehr teuer. Er ist daher nur in besonderen Fällen anwendbar, z.B. bei physikalischen und chemischen Experimenten. Wasserstoff für industrielle Zwecke oder als Raffineriematerial wird normalerweise durch Dampfumformung oder Teiloxydation erzeugt. Diese Herstellungsart ist billig, wobei die Materialien leicht erhältlich sind. Die Dampfumformung benutzt leichte Kohlenwasserstoffe und Alkohol. Diese Herstellung wird häufiger durchgeführt als die Teiloxydation von Kohle und schwereren Ölen. Solche leichten Kohlenwasserstoffe und Alkohole sind Methan, Äthan, Propan, Butan und Mischungen daraus und Gase, enthaltend diese Kohlenwasserstoffe, und weiter leichtes Naphtha, schweres Naphtha und Methanol.

Kohlenwasserstoffe enthalten Schwefelverbindungen, die die Dampfumformungskatalysatoren nachteilig beeinflussen. Es ist notwendig, die Schwefelanteile zu entfernen, bevor die Umformungsreaktion erfolgt, da der Katalysator sehr empfindlich auf diese Schwefelkomponenten reagiert.

Ein Entschwefelungsverfahren unter Verwendung von Wasserstoff ist bekannt zur Entfernung der Schwefelkomponenten aus Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit eines Wasserstoff enthaltenden Gases unter Verwendung eines Katalysators, wie Kobalt-Molybdän, Nickel-Molybdän, Nickel-Kobalt-Molybdän, Nickel-Wolfram u.dgl., bei erhöhten Temperaturen und erhöhten Drücken. Schwefelwasserstoff, der hierbei gebildet wird, wird anschließend entfernt durch Adsorption an einem Metalloxyd, wie Zinkoxyd, Kupferoxyd, Manganoxyd oder Eisenoxyd. Die resultierende entschwefelte Mischung kann weiterbehandelt werden mittels eines Dampfes. Ein solches Verfahren, bei dem eine katalytische Wasserstoffentschwefelung, eine Adsorption und eine katalytische Dampfumformung erfolgt, ist aus der De-B 1 545 446 bekannt. Eine Entschwefelung mit Wasserstoff unterscheidet sich in den Reaktionsbedingungen von der Dampfumformung, und zwar, was die Anordnung der Reaktionskessel, der Steuereinrichtungen, der Wärmeaustauscher und anderer Vorrichtungen betrifft, die bei der Entschwefelung angeordnet sind und unabhängig von dem Dampfumformer sind. Das führt dazu, daß die gesamte Apparatur sehr sperrig ist und umfangreiche Steuerungen verlangt.

Bei der bekannten Methode zum Adsorbieren von Schwefel-Wasserstoff an Metalloxyden ist es schwierig, die Schwefelkomponenten, die nicht Schwefel-Wasserstoff sind, zu entfernen, und zwar bis zu einem Umfang, der hinnehmbar ist, so daß die Katalysatoren als erneuert angesehen werden können. Diese Metalloxyde führen zu einer scharfen Abnahme hinsichtlich der Adsorption beim Kontakt mit Dampf in dem Umformungsreaktor.

Es ist ferner vorgeschlagen worden, Nickel-Sorbent zu verwenden, um Spuren von Schwefelmischungen aus den Naphthafraktionen zu entfernen. Dieses bekannte Verfahren findet bei einem Naphthaumformungsverfahren zur Gasolinproduktion statt. Hierbei wird ein Platinkatalysator in einer nachfolgenden Reaktion vollständig aktiv gehalten. In der chemischen Industrie

sind solche Sorbents verwendet worden, um einen begrenzten Betrag an Schwefel zu adsorbieren, der in organischen Mischungen enthalten ist, die als Startmaterialien in Frage kommen. Es ergeben sich somit Seitenreaktionen während der Herstellung der beabsichtigten Mischung. Die Erfindner vorliegender Erfindung offenbarten gewisse Adsorptionsmethoden in den japanischen Offenlegungsschriften 63-35403, 1-188404, 1-188405 und 1-188406. Diese Verfahren dienen zur Entfernung von Schwefelanteilen aus einer Kerosinfraktion unter spezifischen Bedingungen. Die Verfahren der Offenlegungsschriften 63-35403, 1-188404 und 1-188405 sind jedoch noch nicht befriedigend, weil eine erhebliche Menge an Nickel-Sorbent erforderlich ist, um einen 0,2 ppm-Gehalt über längere Zeit zu halten. Bei der Methode gemäß der Veröffentlichung 1-188406 geht häufig Wasserstoff enthaltendes Gas aus einem Entschwefelungsreaktor nach draußen zusammen mit Kohlenmonoxyd (CO) und Kohlendioxyd (CO₂). Das hat zur Folge, daß CO und CO₂ mit dem H₂ in Anwesenheit des Nickel-Sorbents reagieren und daß sich insofern gasförmiges Methan bildet, das eine erhebliche Wärmeentwicklung zur Folge hat.

Wasserstoff enthaltendes Gas, das für die Umformungsreaktion notwendig ist und einen Teil des umgeformten Gases darstellt, das aus der Reaktion entsteht, wird üblicherweise zurückgeleitet, wobei in diesem CO und CO₂ enthalten sind. Dieses zurückgeführte Gas wird frei von CO und CO₂, wenn es über Kohlenmonoxyd-Umformer und Karbonat-Umformer strömt, die stromabwärts in dem Dampfumformer angeordnet sind. Der Kontakt eines Nickel-Sorbents mit Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur oberhalb von 40°C am Eingang des Umformers wurde im Hinblick auf eine Kohlenstoffablagerung als geeignet angesehen.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff hoher Reinheit aus Kohlenwasserstoffen, bei dem die erwähnten Nachteile vermieden werden und der Kohlen-

wasserstoff mit einem Nickelsorbent in Gegenwart von Dampf und ohne Bildung von Methan reagiert. Insbesondere wird ein Verfahren vorgeschlagen zur Herstellung von Wasserstoff, bei dem die kohlenstoffhaltige Ablagerung auf dem Nickelsorbent reduziert ist und eine lange Behandlung des Nickelsorbents ebenfalls reduziert ist, ohne daß ein Trennelement für Gas-Flüssigkeit und ein Wärmeaustauscher erforderlich wären.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, welches darin besteht, daß man einen Kohlenwasserstoff mit einem nickelhaltigen Sorbent kontaktiert, und zwar in Gegenwart von Dampf und einem Wasserstoff enthaltenden Gas bei einem Druck kleiner als 50×10^5 Pa ($50 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$), einer Temperatur von 150 bis 500°C und bei einem GHSV von 100 bis 5000 hr^{-1} oder einem LHSV von 0,1 bis 10 h^{-1} , wobei anschließend das resultierende Reaktionsgemisch mit einem dampfumformenden Katalysator behandelt wird.

Die Kohlenwasserstoffe, die für die Erfindung geeignet sind, sind gasförmig oder flüssig bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Gasförmige Kohlenwasserstoffe sind Methan, Ethan, Propan, Butan u.dgl., einzeln oder in Kombination, und Erdgas, wobei die flüssigen Kohlenwasserstoffe leichte Naphthafraktionen, schwere Naphthafraktionen, Kerosinfraktionen u.dgl. und Mischungen daraus sind. Bevorzugt kommen in Frage Erdgase, leichte und schwere Naphthas und Kerosinfraktionen.

Naphthas haben üblicherweise einen Gehalt an Schwefelmischungen von nicht mehr als 300 Gewichts-ppm. Kerosinfraktionen haben einen ähnlichen Gehalt kleiner als 2000 Gewichts-ppm. Die Schwefelgehalte in den Kohlenwasserstoffen, die hier in Frage kommen, sind nicht grundsätzlich beschränkt, jedoch ergibt sich ihre Menge aus ökonomischen Gesichtspunkten. Diese sollte nicht mehr als 150 Gewichts-ppm sein. Vorzugsweise sollte sie weniger als 100 Gewichts-ppm und insbesondere nur bis zu 10 Gewichts-ppm sein.

Die Nickelsorbents gemäß der Erfindung enthalten vorzugsweise Nickel in einer Menge von 30 bis 70 Gewichts%. Sie können kleine Mengen an Kupfer, Chrom, Zirkonium, Magnesium und anderen Metallkomponenten enthalten. Geeignete Trägermaterialien sind z.B. Kieselerde, Aluminium, Kieselerde-Aluminium, Titan, Zirkonium, Zinkoxyd, Ton, Diatomeenerde und andere anorganische Refraktionsoxyde. Das Nickel enthaltende Sorbent hat vorzugsweise die Form einer Tafel oder Kugel in einer Größe von 0,5 bis 10 mm. Um die Brennbarkeit zu reduzieren bzw. eine Oberflächenstabilität zu erzeugen, kann das Sorbent durch eine Teiloxydation der Nickelkomponente oder durch Adsorption eines gasförmigen Kohlendioxyds behandelt werden. Es kann vor seiner Benutzung einer Wasserstoffreduktion bei 150 bis 400°C oder einer Kohlendioxydentfernung mittels eines inerten Gases unterworfen werden.

Das Wasserstoff enthaltende Gas kann aus einer externen Quelle stammen. Bevorzugt wird es teilweise ersetzt durch Wasserstoff, welcher gemäß der Erfindung hergestellt worden ist und zurückgeführt wird. Ein erzeugtes Gas aus einem Dampferzeuger kann bestehen aus CO_2 , CO , H_2O , CH_4 und Spuren von Kohlenwasserstoffen aus zwei oder mehr Kohlenstoffatomen, die normalerweise in thermodynamischem Gleichgewicht stehen. Das Gas kann entweder so verwendet werden, wie es erzeugt worden ist, oder nachdem es von Stoffen befreit worden ist, die nicht Wasserstoff sind. Diese verschiedenen Möglichkeiten hängen von der letzten Verwendung des Wasserstoffs ab. In dem Wasserstoff enthaltenden Gas, was zurückgeführt wird, kann Wasserstoff in einer Menge mehr als 30% enthalten sein.

Ein ausgewählter Kohlenwasserstoff als Startmaterial kann mit einem Nickelsorbent in Anwesenheit eines Wasserstoff enthaltenden Gases und Dampf und unter Reaktionsbedingungen, nämlich einem Druck kleiner als $50 \times 10^5 \text{ PA}$ ($50 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) und vorzugsweise von Atmosphärendruck bis $30 \times 10^5 \text{ PA}$ ($30 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) und bei einer Temperatur von 150 bis 500°C und vorzugsweise

von 250 bis 500°C, kontaktiert werden. Kleinere Drucke von 10×10^5 PA ($10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) oder kleiner verlangen nicht die Vorsehung von Maßnahmen, die bei hohen Drucken erforderlich sind, und sind leicht und einfach zu handhaben. Der Kohlenwasserstoff sollte, wenn er gasförmig ist, im Bereich von 100 bis 5000 hr^{-1} GHSV (gas per hour space velocity) liegen. Ist er flüssig, sollte er im Bereich von $0,1$ bis 10 hr^{-1} , vorzugsweise von 1 bis 1 hr^{-1} LHSV (liquid per hour space velocity) liegen. Das Wasserstoff- zu Kohlenwasserstoffverhältnis liegt vorzugsweise zwischen $0,05$ und $1,0 \text{ Nm}^3$, bezogen auf das Verhältnis reiner Wasserstoff/kg von Kohlenwasserstoff. Es kann Dampf verwendet werden in einem Dampf- zu Kohlenstoffverhältnis von $0,1$ bis 7 Mol/Atom , vorzugsweise von $0,1$ bis 5 Mol/Atom . Kleinere Verhältnisse von Dampf als $0,01 \text{ Mol/Atom}$ haben keine Wirkung in bezug auf die Umformung des Startkohlenwasserstoffs. Größere Verhältnisse als 7 Mol/Atom machen das Nickelsorbent weniger aktiv.

Der Kohlenwasserstoff und der Dampf können mit dem Nickelsorbent kontaktiert werden, indem beide in einem Entschwefelungsreaktor, der vorher mit dem erwähnten Sorbent bepackt worden ist, nach oben und nach unten strömen. Der Kohlenwasserstoff hat nach der Behandlung einen geringen Schwefelgehalt von $0,2$ Gewichts-ppm oder weniger und ist insofern zur Dampfumformung gemäß der Erfindung geeignet.

Das Nickelsorbent kann in einem Kessel untergebracht sein in unmittelbarer Berührung oder Nachbarschaft mit einer Einlage des Dampfumformers. Das Nickelsorbent sollte mit einem Kohlenwasserstoff in Anwesenheit eines Wasserstoff enthaltenden Gases oder Dampfes in Kontakt stehen. Das resultierende Produkt sollte dann mit einem dampfumformenden Katalysator, und zwar in Anwesenheit oder ohne Anwesenheit von Dampf, in Kontakt stehen.

Geeignete Katalysatoren zum Umformen enthalten als aktives Metall Nickel in einer Menge von 5 bis 50 Gewichts% als Oxyd, vorzugsweise von 10 bis 35 Gewichts%. Zusätzlich könnten sie Ruthenium enthalten. Als Träger für diesen Katalysator kommen spezielle Produkte in Verbindung mit dem Nickelsorbent in Frage. Bevorzugt ist ein solches Produkt, das ein Oxyd eines alkalischen Metalls, eines erdalkalischen Metalls oder eines Metalls einer seltenen Erde ist. Dieses kann in einer Menge von weniger als 10% zugesetzt sein, um einen Kohlenstoffniederschlag zu vermeiden.

Die Kohlenwasserstoffumformung kann vorzugsweise bei Temperaturen von 400° bis 600°C im Bereich des Eingangskatalysatorbetts und von 600° bis 850°C im Bereich des Ausgangskatalysatorbetts erfolgen, wobei der Druck unter 50×10^5 PA (50 kg/cm²G) liegt und vorzugsweise zwischen Atmosphärendruck und 30×10^5 PA (30 kg/cm²G) liegt und insbesondere kleiner ist als 10×10^5 Pa (kg/cm²G). Außerdem sollte ein Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Verhältnis von 0,05 bis 1,0 Nm³/kg und ein Dampf-Kohlenwasserstoff-Verhältnis von 2,5 bis 7 Mol/Atom vorliegen. Ein umgeformtes Gas ist üblicherweise versetzt mit CO₂, CO, CH₄ und H₂O. Es kann weiter verbessert werden, wenn es notwendig ist. CO kann umgeformt oder reduziert werden, indem man das Gas mit einem Katalysator bei hohen Umformungstemperaturen behandelt, z.B. Fe₂O₃-Cr₂O₃ bei Temperaturen von 300° bis 500°C, und/oder mit einem Katalysator, der bei niedrigeren Temperaturen arbeitet, so z.B. CuO-ZnO bei Temperaturen zwischen 150° und 250°C. Soll CO reduziert werden auf 0,1 Volumen% oder weniger, dann ist eine weitere Behandlung mit einem Nickelkatalysator erforderlich, der mit Methanator gefüllt ist. CO₂ kann umgeformt werden durch die Verwendung eines Basismaterials, wie KOH. Wasserstoff enthaltendes Gas, das raffiniert ist, kann verwendet werden, aber es sollte teilweise zurück zum Eingang des Nickelsorbentbettes geführt werden.

Eine Entschwefelung mit Wasserstoff und eine Adsorption von Schwefel-Wasserstoff kann, wenn sie notwendig ist, vor der Behandlung mit einem Nickelsorbent ausgeführt werden. In diesem Falle wird ein bestimmtes Kohlenwasserstoff zunächst mit einem Katalysator, der entschwefelt ist und der üblicherweise auf dem Reaktor zur Entschwefelung sitzt, kontaktiert. Katalysatoren für diese Reaktion bestehen vorzugsweise aus einem aktiven Metall, wie Kobalt, Molybdän, Nickel-Molybdän, Nickel-Kobalt-Molybdän oder Nickel-Wolfram. Dieses Metall sitzt auf einem Träger, z.B. Aluminium oder einem Aluminiumoxyd. Kobalt oder Nickel können vorzugsweise als Oxyd in einer Menge von 2 bis 7 Gewichts% und Molybdän oder Wolfram als Oxyde in einer Menge von 8 bis 25 Gewichts% vorliegen. Ein solcher Katalysator hat Ausmaße von 0,7 bis 5 mm im Durchmesser und 10 mm oder kleiner in der Länge. Er kann extrudiert oder in Partikeln in kugelförmiger Tetraeder- oder Quaderform vorliegen. Der Katalysator ist durch Wasserstoff reduziert und vorgeschwefelt mittels eines Schwefelmittels, und zwar entweder vor oder nach dem Packen in den Entschwefelungsreaktor. Nach dieser Vorbehandlung wird der Reaktor mit einem Kohlenwasserstoff und Wasserstoff enthaltenden Gas unter speziellen Bedingungen beladen. Als Wasserstoff enthaltendes Gas wird teilweise Wasserstoff verwendet, der bereits produziert worden ist und zur Dampfumformung zurückgeführt wird.

Als Entschwefelungsbedingungen kommen in Frage: ein Druck von 50×10^5 PA ($50 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) oder weniger, vorzugsweise 10×10^5 PA ($10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) oder weniger, eine Temperatur zwischen 250° bis 400°C , ein LHSV von 0,27 bis 7 hr^{-1} und ein Verhältnis von reinem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff von 0,02 bis 1,0 Nm^3/kg .

Schwefelwasserstoff, der durch Entschwefelung entstanden ist, sollte unter Verwendung eines Adsorbents umgeformt werden. Adsorbents, die hier in Frage kommen, sind in der Natur vorhanden, und es gehört dazu Natriumhydroxyd, Kalziumhydroxyd,

Monoethanolamin, Isopropylamin, ZnO, CuO, Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , ZnO-CuO, ZnO-MoO₃, ZnO-Fl₂O₃ u.dgl. Feste Mischungen, wie ZnO, sind bevorzugt, da sie leicht zu handhaben sind und günstig zu erhalten sind, dies insbesondere dann, wenn die Schwefelgehalte in den Kohlenwasserstoffen unter 150 Gewichts-ppm liegen, wie es für die Erfindung erwünscht ist. Das Schwefelwasserstoff-Adsorbent kann zusammen mit dem Entschwefelungskatalysator in denselben Reaktor eingeführt werden, wobei das Adsorbent in einem unteren Reaktorausgang und der Katalysator in einem oberen Reaktoreingang angeordnet werden. Eine andere Lösung besteht darin, daß das Adsorbent getrennt von dem Katalysator verwendet wird, wobei ersteres Agent sich in einem Reaktor mit Fluß nach unten befindet und letzteres sich in einem Reaktor mit Fluß nach oben befindet. In dem Falle einer getrennten Verwendung sollten die gleichen Reaktorbedingungen herrschen.

Beispiel 1

Eine rostfreie Röhre mit einem Innendurchmesser von 20 mm wurde mit 100 ml Nickel-Diatomeenerde-Sorbent mit 59 Gewichts% Nickel beladen. Dann folgte eine Vorbehandlung mit Stickstoffgas bei 200°C und dann bei 430°C. In die Röhre wurde Naphtha mit 34° bis 170°C Siedepunkt, einer Dichte von 0,656 g/cc und mit 43 Gewichts-ppm Schwefel zusammen mit Dampf und einem Wasserstoff enthaltenden Gas mit 74% H₂O, 24% CO₂, 1% CO und 1% CH₄ (jeweils Volumen%) eingeführt. Der Druck wurde auf 2×10^5 Pa (2kg/cm²G) eingestellt. Das Wasserstoff-Naphtha-Verhältnis war 0,15 l/g, das Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis 3,5 Mol/Atom und das LHSV 0,35 hr⁻¹ (35 ml/hr). Die Temperatur wurde auf 450°C für das Sorbentausgangsbett erhöht, was bedeutet, daß Naphtha völlig zersetzt wurde in einen Gasstrom und einen Dampfstrom. Der Gasstrom, bestehend aus 40,1% H₂, 20,5% CO₂, 0,6% CO und 38,9% CH₄ (jeweils Volumen%) wurde auf einen Schwefelanteil unter 0,1 Volumen-ppm reduziert. Am oberen und unteren Ende des Umformers befanden sich

handelsübliche Katalysatoren, und zwar in einer Menge jeweils von 17,5 ml. Der eine enthielt 21 Gewichts% NiO und der andere 10 Gewichts% NiO. Es erfolgte eine Erwärmung auf 450°C im Bereich des Katalysators auf der Eingangsseite und auf 800°C im Bereich des Katalysators auf der Ausgangsseite, was dazu führte, daß ein Wasserstoff enthaltendes Gas mit 71,8% H₂, 14,2% CO₂, 12,8% CO und 1,2% CH₄ (jeweils Volumen%), bezogen auf eine trockene Basis, entstand. Dieses Gas wurde, nachdem es auf 200°C gekühlt war, bei einem GHSV von 1.000 hr⁻¹, bezogen auf eine trockene Basis, auf einen handelsüblichen Katalysator für niedrige Temperatur aufgegeben, wobei man Wasserstoff mit 74% H₂, 24% CO₂, 1,0% CO und 1,0% CH₄ (jeweils Volumen%) erhielt.

Nach 600 Stunden nach der Aufgabe von Naphtha überstieg der Schwefelgehalt in dem Gas, der am Ausgangsbett entstand, 0,1 Volumen-ppm. In diesem Moment wurde die Eingabe unterbrochen. Insofern kann handelsübliches Naphtha mit 0,5 Gewichts-ppm Schwefel anstelle von 43 ppm Naphtha, das hier zur Beschleunigung des Tests verwendet wurde, 50 000 Stunden oder länger unter den gleichen Bedingungen verwendet werden.

Beispiel 2

Eine rostfreie Röhre mit einem Innendurchmesser von 20 mm wurde mit 40 ml Nickel-Kiesel-erde-Sorbent mit 38 Gewichts% Nickel gefüllt. Eine Reduktion erfolgte mit Wasserstoff bei 200°C und einer anschließenden Erhitzung auf 400°C. Die Röhre wurde beladen mit handelsüblichem JIS Nr. 1 Kerosin zusammen mit Dampf und Wasserstoff enthaltendem Gas der gleichen Mischung wie in Beispiel 1. Es lagen folgende Reaktionsbedingungen vor: Druck 9×10^5 PA (9kg/cm²G), Wasserstoff-Kerosin-Verhältnis 0,5 l/g, Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis 4,5 Mol/Atom, LHSV 1hr⁻¹ (40ml/hr). Die Röhre hatte eine Temperatur von 400°C am Sorbentenausgangsbett, so daß das behandelte Kerosin einen Schwefelgehalt unter 0,1 Volumen-ppm hatte. In

einen rostfreien Umformer mit 20 mm Innendurchmesser wurde der sich ergebende Gasstrom eingeführt. Dann folgte ein Kontakt mit 60 ml eines Umformungskatalysators, der in den Umformer hineingepackt war und der aus 35 Gewichts% NiO bestand. Bei einer Erhitzung auf 430°C am Eingang und 780°C am Ausgang erhielt man Wasserstoff mit 69,7% H₂, 16,5% CO₂, 12,5% CO und 1,3% CH₄ (jeweils Volumen%).

Die Kerosineinführung wurde nach 230 Stunden unterbrochen, und zwar aus den gleichen Gründen, die im Zusammenhang mit Beispiel 1 erwähnt worden sind. Ein langer Versuch über 17 000 Stunden wurde als möglich erkannt mit einer Kerosineinleitung von 0,5 Gewichts-ppm Schwefel.

Beispiel 3

Eine rostfreie Röhre mit einem Innendurchmesser von 20 mm wurde mit 25 ml Nickel-Diatomeenerde-Sorbent, mit 63,7 Gewichts% Nickel gefüllt. Die Stickstoffbehandlung wurde bei 200°C durchgeführt. Dann wurde die Temperatur auf 450°C erhöht. Dann wurde Erdgas in Kontakt mit dem Sorbent gebracht, wobei außerdem Dampf und Wasserstoff enthaltendes Gas zugesetzt wurde. Das Erdgas enthielt 90% Methan, 4% Äthan, 4% Propan, 2% Butan und 4 ppm Schwefel (jeweils Volumenangaben), und das Wasserstoff enthaltende Gas war von gleicher Art wie das bei Beispiel 1. Die Kontaktierungsbedingungen waren folgende: Druck 1×10^5 PA (1kg/cm²G), Wasserstoff-Erdgas-Verhältnis 0,71/1, Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis 3,0 Mol/Atom, GHSV 2000 hr⁻¹ (50 l/hr). Das behandelte Erdgas wurde auf einen Schwefelgehalt unter 0,1 Volumen-ppm bei 470°C am Ausgangsbett reduziert. Dieser Gasstrom wurde mit 50 ml eines handelsüblichen Umformerkatalysators in Berührung gebracht, der in einem rostfreien Umformer mit 20 mm Innendurchmesser gepackt war und bis zu 9 Gewichts% NiO und 4 Gewichts% La enthielt. Es erfolgte eine Erwärmung des Katalysatorbettes am Eingang auf 470°C und am Ausgang auf 820°C. Dadurch wurde

Wasserstoff produziert folgender Zusammensetzung: 74,2% H_2 , 11,3% CO_2 , 14,1% CO , 0,4% CH_4 (jeweils Volumen%).

Das Verfahren wurde weitergeführt ähnlich demjenigen gemäß Beispiel 1. Es ergaben sich zufriedenstellende Ergebnisse über eine Zeit von mehr als 2 400 Stunden. Ein Versuch von 9 500 Stunden wurde als vertretbar angesehen mit einem GHSV von 500 hr^{-1} anstelle einer Geschwindigkeit von $2 000 \text{ hr}^{-1}$.

Vergleichsbeispiel 1

In einer rostfreien Röhre mit einem Innendurchmesser von 20 mm wurden 40 ml $Ni-Al_2O_3-MgO$ -Sorbent mit einem Nickelgehalt von 35 Gewichts% eingeführt. Nachdem das Sorbent stickstoff-behandelt wurde, wurde es auf $440^\circ C$ erhitzt und mit 40 ml einer Naphthafraktion kontaktiert, die folgende Werte hatte: 34° bis $170^\circ C$ Siedepunkt, $0,655 \text{ g/cc}$ Dichte, 39 Gewichts-ppm Schwefel. Der Druck lag bei $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($2 \text{ kg/cm}^2 G$). Das Wasserstoff-Naphtha-Verhältnis war $0,15 \text{ l/g}$ und der LHSV-Wert lag bei 1 hr^{-1} (40 ml/hr). Das Wasserstoff enthaltende Gas, welches benutzt wurde, war das gleiche wie im Beispiel 1.

Dieses Gegenbeispiel hatte den Nachteil, daß es einen scharfen Anstieg in der Reaktionstemperatur unmittelbar nach Testbeginn zeigte. Der Grund war der, daß CO oder CO_2 in dem Wasserstoff enthaltenden Gas mit H_2 reagierte und Methan bildete. Das führte zu dem Grund, warum der erfindungsgemäße Prozeß die Anwesenheit von Dampf erfordert. Der Naphthaausgang roch wie Schwefelwasserstoff. Der Hauptanteil an Schwefelkomponenten war Schwefelwasserstoff, der nicht auf dem Nickel enthaltenden Sorbent festgehalten wurde.

Beispiel 4

Ein rostfreier Reaktor mit 20 mm Innendurchmesser zur Entschwefelung wurde in seinem oberen Teil mit 40 ml eines

Entschwefelungskatalysators und in seinem unteren Teil mit 40 ml eines Schwefel-Wasserstoff-Adsorbents gefüllt. Der Katalysator enthielt 3,0% NiO, 22% MoO₃ und 75% Al₂O₃ (jeweils Gewichts%). ZnO wurde als Adsorbent benutzt. Die Behandlung wurde mit einer Mischung aus Wasserstoff enthaltendem Gas (74% H₂O, 24% CO₂, 1% CO und 1% CH₄ [jeweils Volumen%]) und einem handelsüblichen Kerosin (90 Gewichts-ppm Schwefel, 50°C Entzündungspunkt, 0,790 (15/4°C) Dichte und 153 bis 260°C Siedepunkt) durchgeführt. Das behandelte Kerosin wurde in seinem Schwefelanteil auf 4 Gewichts-ppm reduziert. Eine Mischung aus behandeltem Kerosin und Wasserstoff enthaltendem Gas wurde mit Dampf bei 183°C und einem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis von 1,4 Mol/Atom versetzt. Dann folgte eine Abwärtsströmung durch den Reaktor, der weiterhin mit 20 ml eines Sorbents aus 63,7 Gewichts% Nickel beladen war. Der Druck war 9×10^5 PA (9kg/cm²G), die Eingangstemperatur lag bei 250°C und die Ausgangstemperatur bei 280°C. Das behandelte Kerosin wurde hinsichtlich seines Schwefelgehaltes unter 0,1 Gewichts-ppm gehalten bei einem Durchfluß von 10,125 Stunden.

Das resultierende Gasgemisch aus Kerosin, Kohlenwasserstoff enthaltendem Gas und Dampf wurde weiter mit Dampf mit einem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis von 5,0 Mol/Atom behandelt. Dann folgte ein Wärmeaustausch und anschließend eine Einführung in einen Dampfumformer, der beladen war mit 115 ml eines Umformungskatalysators, der 34 Gewichts% NiO enthielt. Die Reaktionsbedingungen waren: Druck 8×10^5 PA (8kg/cm²G), Eingangstemperatur 500°C, Ausgangstemperatur 800°C. Ein Gasstrom wurde erhalten, der 72,0% H₂, 14,2% CO₂, 12,8% CO und 1,0% CH₄ (jeweils Volumen%, bezogen auf eine Trockenbasis) enthielt. Dieser Strom wurde einem Wärmeaustausch unterworfen, der zu einer Kühlung auf 200°C führte, dann erfolgte eine Kontaktierung bei einem GHSV von 1,000 hr⁻¹ mit einem üblichen Niedrigtemperaturkatalysator aus CuO-ZnO-Al₂O₃. Danach ergab sich ein Wasserstoff mit 74% H₂, 24% CO₂, 1,0% CO, 1,0% CH₄ (jeweils Volumen%).

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann über 10 000 Stunden Wasserstoff effektiv produziert werden mit Kerosin mit 90 Gewichts-ppm Schwefel.

Beispiel 5

Das gleiche Kerosin wie im Beispiel 4 wurde verwendet, und zwar unter den gleichen Entschwefelungsbedingungen wie im Beispiel 4, um den Schwefelgehalt auf 4 Gewichts-ppm zu reduzieren. Eine Mischung aus behandeltem Kerosin und Wasserstoff enthaltendem Gas wurde mit einem Dampf beaufschlagt bei einer Temperatur von 183°C und einem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis von 0,4 Mol/Atom. Dann folgte eine Kontaktierung mit Nickel enthaltendem Sorbent in einem rostfreien Entschwefelungsreaktor. Der Nickelgehalt und die Menge an Sorbent waren 37,7 Gewichts% und 40 ml. Die Reaktion erfolgte bei einem Druck von 9×10^5 PA (9kg/cm²G) bei einer Eingangstemperatur von 280°C und einer Ausgangstemperatur von 320°C. Der Schwefelgehalt des behandelten Kerosins wurde unter 0,1 Gewichts-ppm während einer Zeit von 9 000 Stunden gehalten.

Die Reaktionsmischung wurde einem Dampf ausgesetzt mit einem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis von 5,0 Mol/Atom. Es erfolgte eine Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie bei, Beispiel 4. Dabei entstand ein Wasserstoff mit 74% H₂, 24% CO₂, 17% CO und 1% CH₄ (jeweils Volumen%).

Der Versuch kann problemlos 9 000 Stunden ausgeführt werden.

Beispiel 6

In einem rostfreien Entschwefelungsreaktor mit 20 mm Innendurchmesser wurden 80 ml eines Entschwefelungskatalysators und 80 ml eines Schwefel-Wasserstoff-Adsorbents gepackt. Der Katalysator und das Adsorbent entsprachen demjenigen des Beispiels 4. Die Entschwefelungsbedingungen entsprachen denjeni-

gen des Beispiels 1, jedoch war das LHSV $0,5 \text{ hr}^{-1}$. Es erfolgte eine Kontaktierung mit üblichem Kerosin: 38 Gewichts-ppm Schwefel, 52°C Entzündungspunkt, $0,7919 \text{ (15/4}^{\circ}\text{C)}$ Dichte und 149° bis 250°C Siedepunkt. Das behandelte Kerosin wurde bezüglich seines Schwefelgehaltes auf 0,68 Gewichts-ppm gehalten.

Das resultierende Gasgemisch wurde dann weiter dampfbehandelt bei einer Temperatur von 183°C und mit einem Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis von 4,5 Mol/Atom. Anschließend folgte ein Wärmeaustausch zum Kontaktieren mit 50 ml eines Sorbents, das 59,6 Gewichts% Nickel enthielt. Der Druck war $9 \times 10^5 \text{ PA}$ ($9 \text{ kg/cm}^2\text{G}$), die Eingangstemperatur lag bei 450°C und die Ausgangstemperatur bei 480°C . Der Schwefelgehalt im Kerosin wurde unter 0,1 Gewichts-ppm 8 100 Stunden gehalten. Die Reaktionsmischung durchlief einen Dampfumformer, in welchem zwei unterschiedliche Umformungskatalysatoren eingefüllt waren, und zwar 45 ml im oberen Teil und im unteren Teil. Ein Katalysator enthielt 21,0 Gewichts% NiO und der andere 10,0 Gewichts% NiO. Eine Reaktion erfolgte bei einem Druck von $8 \times 10^5 \text{ PA}$ ($8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$), wobei die Eingangstemperatur 480°C und die Ausgangstemperatur 800°C betrug. Dabei entstand ein Wasserstoff mit 71,7% H_2 , 10,6% CO , 0,4% CH_4 und 17,3% CO_2 (jeweils Volumen%, bezogen auf eine Trockenbasis).

Wie sich aus dem Ergebnis schließen läßt, kann die Wasserstoff-Produktion ohne weiteres 8 000 Stunden durchgeführt werden.

Vergleichsbeispiel 2

Ein rostfreier Entschwefelungsreaktor mit einem Innendurchmesser von 20 mm wurde in seinem oberen Teil mit 40 ml eines Entschwefelungskatalysators und in seinem unteren Teil mit 40 ml eines Schwefel-Wasserstoff-Adsorbents bepackt. Der Katalysator bestand aus 3,0% NiO, 22% MoO_3 und 75% Al_2O_3 (jeweils

Gewichts%) und das Adsorbent war ZnO. Ein handelsübliches Kerosin wurde bei einem Druck von 10×10^5 PA ($10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) bei einer Temperatur von 380°C und bei einem LHSV von $1,0 \text{ hr}^{-1}$ und einem Wasserstoff-Kerosin-Verhältnis von $0,5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ durchgeleitet. Das Wasserstoff enthaltende Gas hatte 74% H_2 , 24% CO_2 , 1% CO und 1% CH_4 (jeweils Volumen%). Das Kerosin enthielt 90 Gewichts-ppm Schwefel und hatte einen Entzündungspunkt von 50°C , eine Dichte von 0,7903 ($14/4^\circ\text{C}$) und einen Siedepunkt im Bereich von 153° bis 260°C . Das behandelte Kerosin wurde hinsichtlich seines Schwefelgehaltes auf 4 Gewichts-ppm gehalten.

Die Gasmischung wurde weiterhin kontaktiert mit 20 ml eines Sorbents, bestehend aus 63,7 Gewichts% Nickel, ohne Zusatz von Dampf, dies bei einer Abwärtsströmung durch den Reaktor. Die Reaktionsbedingungen waren: Druck $9 \text{ kg/cm}^2\text{G}$, Eingangstemperatur 250°C . Bei Beginn der Reaktion stieg die Reaktionstemperatur stark an, was den Versuch erschwerte und eine Fortsetzung unmöglich machte. Der Grund war die Methanbildung, siehe Vergleichsbeispiel 1.

Amts-Zeichen: P 689 05 319.3-08

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, bei dem ein Kohlenwasserstoff-Produkt mit einem nickelhaltigen Sorbent kontaktiert wird in Gegenwart von Dampf in einem Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff von 0,1 bis 7,0 Mol/Atom und von einem Wasserstoff enthaltenden Gas bei einem Druck kleiner als 50×10^5 Pa ($50 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$), bei einer Temperatur von 150 bis 500°C und bei einem GHSV von 100 bis 5000 h^{-1} oder einem LHSV von 0,1 bis 10 h^{-1} und bei dem anschließend das resultierende Reaktionsgemisch mit einem Katalysator zur Umformung des Dampfes behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Kohlenwasserstoff-Produkt einen Schwefelanteil kleiner als 150 Gewichts-ppm hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Kohlenwasserstoff-Produkt ein Gas der Gruppe: Methan, Äthan, Propan und Butan oder einer Mischung derselben und Erdgas ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Kohlenwasserstoff-Produkt eine Flüssigkeit der Gruppe: leichtes Naphtha, schweres Naphtha und Kerosin oder einer Mischung derselben ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Sorbent einen Nickelanteil von 30 bis 70 Gew.% hat.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Katalysator Nickel als Oxid in einer Menge von 5 bis 50 Gew.% enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem vor dem Kontakt des Kohlenwasserstoff-Produktes mit dem Sorbent eine wasserstoff-

aktive Entschwefelung und eine Schwefelwasserstoff-Adsorption erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die wasserstoffaktive Entschwefelung unter Verwendung eines Entschwefelungs-Katalysators durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Schwefelwasserstoff-Adsorption unter Verwendung eines Adsorbents durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Entschwefelungs-Katalysator aus der Gruppe: Kobalt-Molybdän, Nickel-Molybdän, Nickel-Kobalt-Molybdän und Nickel-Wolfram erstellt worden ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das Adsorbent für die Schwefelwasserstoff-Adsorption zu der Gruppe: Natrium-Hydroxid, Kalium-Hydroxid, Magnesium-Hydroxid, Kalzium-Hydroxid, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Isopropylamin, Zinkoxid, Kupferoxid, Eisen-Oxid-Chrom-Oxid, Zink-Oxid-Kupfer-Oxid, Zink-Oxid-Molybdän-Oxid und Zink-Oxid-Eisen-Oxid gehört.